

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

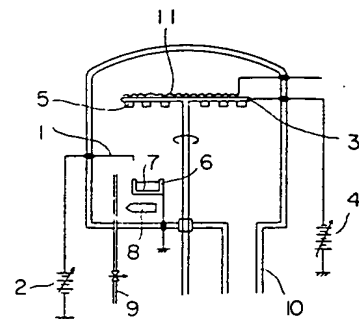
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) MANUFACTURE OF SUPER HARD ALLOY FOR COATING

- (11) Kokai No. 52-94878 (43) 8.9.1977 (21) Appl. No. 51-11752
 (22) 2.4.1976
 (71) SUMITOMO DENKI KOGYO K.K.
 (72) YSOHIHIKO DOI (1)
 (52) JPC: 13(7)D61;12A5;20(3)E0;74A1
 (51) Int. Cl². C23C13/04//B23P15/28

PURPOSE: To manufacture the coating film, having a strong adhesive property not gained in the past, by coating WC base super hard alloy as mother material with ion plating, after preliminary heating more than 400°C, less than 100°C.

CONSTITUTION: The crucible 6, put in the evaporation metal 7 (for example, Ti), is placed in the apparatus and the desired gas (C₂H₂ etc.), for example, is induced in it, so as to be C₂H₂ partial pressure 4×10^{-4} Torr. Then, after the WC base super hard alloy is heated more than 400°C with the heater 11, ion plating is carried out on the alloy 5, by impressing between the ionization electrode 1 and the negative electrode 3 and TiC film is coated on the surface of the alloy 5. Also, the electron gun 8 and the exhaust tube 10 are equipped to this apparatus.

**(54) ANTISTATIC ORGANIC LIQUID COMPOSITION**

- (11) Kokai No. 52-94879 (43) 8.9.1977 (21) Appl. No. 51-11233
 (22) 2.6.1976
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) YUKINORI SUSAKA (1)
 (52) JPC: 13(9)B31;18E0;18F0
 (51) Int. Cl². C09K3/16;C10L1/24

PURPOSE: To add an extremely small amount of a mixture of polyvalent metal salts of organic sulfonic acids and N-contg. salts of phytic acid to a low conductive organic liquid so as to increase conductivity co-operatively.

CONSTITUTION: 0.001 – 1000, pref. 0.01 – 100 mg/l of a mixture is added to a low conductive organic liquid such as n-hexane of volume resistivity above $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. The mixture comprises polyvalent metal salts of organic sulfonic acids such as Ca salt of octyl-sulfosuccinic acid ester and N-contg. salts of phytic acid such as lauryl polyethyleneimine phytate in the ratio of 15:85 – 95:5, pref. 40:60 – 80:20 by weight.

(54) ANTIFREEZING SOLUTION COMPOSITION

- (11) Kokai No. 52-94880 (43) 8.9.1977 (21) Appl. No. 51-10871
 (22) 2.5.1976
 (71) NIPPON SEKIYU K.K. (72) KAZUMI MITAMURA (1)
 (52) JPC: 13(9)B42
 (51) Int. Cl². C09K3/20

PURPOSE: To produce a non-boric acid type antifreezing solution with excellent corrosion resistance suitable for a cooling system of an internal-combustion engine by using oxine and benzotriazole or mercaptobenzothiazole as anti-corrosives.

CONSTITUTION: An antifreezing solution composition comprising 100 parts by weight of an antifreezing component such as ethylene glycol, and 0.005 – 0.3 part of oxine and 0.05 – 0.2 part of benzotriazole, mercaptobenzothiazole or their alkali metal salts as anticorrosives. This composition shows sufficient corrosion resistance to Cu, brass, or the like even under corrosive atmosphere containing Cl⁻.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-094880

(43)Date of publication of application : 09.08.1977

(51)Int.Cl.

C09K 3/20

(21)Application number : 51-010871

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1976

(72)Inventor : MITAMURA KAZUSADA
YOKOTA HIDEO

(54) ANTIFREEZING SOLUTION COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a non-boric acid type antifreezing solution with excellent corrosion resistance suitable for a cooling system of an internal-combustion engine by using oxine and benzotriazole or mercaptobenzothiazole as anticorrosives.

公開特許公報

昭52—94880

⑤Int. Cl.
C 09 K 3/20

識別記号

⑥日本分類
13(9) B 42

庁内整理番号
6917—4A

③公開 昭和52年(1977)8月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④不凍液組成物

⑦発明者 横田秀雄

川崎市中原区木月大町203

②特 願 昭51—10871

⑧出 願 人 日本石油株式会社

②出 願 昭51(1976)2月5日

東京都港区西新橋一丁目3番12号

⑦発明者 三田村和禎

横浜市港北区菊名町533

⑨代理人 弁理士 伊東辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 不凍液組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレングリコール等の不凍成分と防食剤とからなる不凍液組成物において、防食剤として

(A) オキシシンおよび

(B) ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールおよびそのアルカリ金属塩のうちから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする不凍液組成物。

(2) 不凍成分100重量部に対し(A)0.005～0.3重量部、(B)0.05～0.2重量部である、前記が1項記載の不凍液組成物。

(3) エチレングリコール等の不凍成分と防食剤とからなる不凍液組成物において、基本防食剤として

(A) オキシシン

(B) ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールおよびそのアルカリ金属塩のうち

から選ばれた少なくとも1種、ならびに追加防食剤として

(C) リン酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩のうち少なくとも一つの化合物、(D)アミン類および(E)重硝酸のアルカリ金属塩、からなる(C)、(D)、(E)の3種のうち少なくともその1種を含有することを特徴とする不凍液組成物。

(4) 不凍成分100重量部に対し(A)0.005～0.3重量部、(B)0.05～0.2重量部、(C)0.15～3重量部、(D)3～5重量部および(E)0.3～0.5重量部である、前記が3項記載の不凍液組成物。

(5) (D)がアルカノールアミンまたはアルキルアミンである、前記が3項記載の不凍液組成物。

(6) (D)がアルカノールアミンまたはアルキルアミンである、前記が4項記載の不凍液組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な不凍液組成物に関する。詳しくは内燃機関の冷却系統に使用するに適した腐

食防止性の優れた新規な不凍液組成物に関する。

不凍液とは、エンジン冷却水の冬期における凍結防止と冷却系内の金属の腐食防止を目的として通常30～50 vol %の濃度で冷却水に添加使用されるもので、その主成分は不凍成分であるエチレングリコール等のグリコール類であつてこれに各種金属の腐食防止剤（防食剤）、清浄剤、消泡剤などを添加したものである。しかしながら自動車の高速化、高出力化に伴うエンジン温度の上昇は、冷却系統の腐食環境を従来以上に苛酷なものにしつつあり、不凍液の防食性能についてもより高価のものが要求されてきている。

従来自動車冷却系統は、銅、はんだ、鉄などの部品が使用されていたが、エンジンの軽量化ならびに成形加工の容易さなどからアルミニウムの利用が増加し、冷却系統においてウォーターポンプ、冷却水の導管あるいはラジエータなどにもアルミニウム系が使用されるに及びアルミニウムあるいはアルミニウム合金に対する防食

-3-

含まれることが多く、各種の金属に対して極めて優れた防食効果を有しているにも拘らず、公害防止の立場からほう酸塩に対する排水規制も厳しくなり、次第に使用が困難になりつつあり、従つて、非ほう酸系の防食剤組成物に対する要請が強まってきたのである。

本発明の目的は、こうした状況に鑑み、非ほう酸系のすぐれた防食剤組成物を提供することにある。

自動車の冷却系統は一般にアルミニウム、鋳鉄、銅、黄銅、銅、はんだなどの各種の金属により構成されており、各々の金属を防食する防食剤数種を併用して全金属の防食を図るのが一般的な方法である。これは、防食剤のほとんどが、或る種の金属に対して防食効果があつても、他の金属に対しては腐食性であるといった両面性を有しているためである。

本発明者らは、高価で、しかも塩素イオンなどが存在する腐食性雰囲気下でも銅あるいは黄銅等の銅合金に対しても十分な防食性を備えた

-5-

対策が重要視されていたのである。不凍液には不凍成分としてエチレングリコールが使用されるが、このエチレングリコールは微量のイオン（ Cl^- 、 Br^- 等のハロゲンイオン、イオウ等）により悪影響を受け、いろいろの酸を形成し、金属を腐食することになり、この酸を中和するために各種の添加剤が加えられるようになった。

代表的なものとしては、ほう酸塩、例えばほう砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）があり、価格も安く入手し易いため市販不凍液に多く使用されてきた。しかしこのほう砂は水溶液になると加水分解を受け、か性ソーダを生じ、アルミニウムや亜鉛等の軽合金と激しく作用するため、アルミニウム部品が腐食されてしまう。これを防ぐ意味で添加剤としてさらに有機りん酸塩を加えるとアルミニウム表面にりん酸被膜が形成され、上記のソーダによるアルミニウムの腐食を防止することが可能である。しかしながら、ほう砂等には不純物として砒素化合物等の有毒物質が

-4-

不凍液を見出し本発明を完成するにいたつた。すなわち本発明は、不凍成分としてエチレングリコール等のグリコール類を含み、防食剤としてオキシシン（8-オキシキノリン）およびベンゾトリアゾールあるいはメルカプトチアゾール化合物を含有することを特徴とする組成物である。さらに詳しくはオキシシン、ベンゾトリアゾール等の基本防食剤の他に必要に応じてりん酸あるいはりん酸塩、亜硝酸塩、アミン類等の追加防食剤を配合してなる高濃かつ高濃度の腐食性イオンの共存下でも高度の防食性能を発揮する不凍液組成物である。

本発明の組成物においては不凍成分であるグリコール類100重量部に対して基本防食剤としてオキシシンを0.005～0.03重量部、ベンゾトリアゾール及び／またはメルカプトベンゾチアゾール化合物0.05～0.2重量部配合すると好適である。ここにメルカプトベンゾチアゾール化合物としては、メルカプトベンゾチアゾールあるいは、ナトリウムあるいはカリウム等

-6-

のアルカリ金属のメルカプトベンゼンソー
 塩から任意に選ぶことができる。さらに本発明
 の組成物においては、他の追加防食剤を添加す
 ることにより不凍液としてより優秀な性能を付
 与することができる。例えば、アルミニウムあ
 るいは鉄系金属に対する防食剤であるりん酸あ
 るいはりん酸塩や、アミン類を配合すると良く、
 さらに必要に応じ亜硝酸のアルカリ金属塩を配
 合することもできるが亜硝酸塩は前記追加防食
 剤のうちではややグレードの低い添加剤である。
 これらの追加防食剤の添加量は、不凍成分100
 重量部に対してりん酸あるいはりん酸塩の場合
 には0.15～3重量部、アミン類の場合には3
 ～5重量部配合するのが好適である。さらに亜
 硝酸塩を添加する場合は0.3～0.5重量部が適
 当である。以上の追加防食剤は添加量が多すぎ
 ると、他の金属に対する腐食性が強く現われ、
 実用に供することができなくなるのである。
 本発明で用いるりん酸塩においてはナトリウム
 塩、カリウム塩あるいはアミン塩等が好ましい。

-7-

いで、これら組成物を不凍液金属腐食試験法
 (JISK 2234-1975)に従って評価
 した。試験法を略記すると、アルミニウム、
 鋁鉄、銅、黄銅、ヘンダ、銅からなる金属試
 験片を用い、前記組成物を試料に浸し、
 乾燥空気を100 ml/minの流量で送り込み
 ながら試料温度を88℃に336時間(14
 日間)保持した。然る後に試験前後の各金属
 片の重量変化を測定して腐食の度合を評価し
 た。なお、この時使用した試料は合成水(調
 合水)で30 vol%に希釈したものであり、
 また該合成水は OH^- 、 HCO_3^- 、 BO_4^{3-} をそれぞ
 れ100 ppm含むように NaCl 、 NaHCO_3 、
 Na_2BO_4 を蒸留水に溶解させたものを使用し
 た。なお、表中、不凍液組成物の組成を示す
 数値は、特に指示のない限り不凍成分100
 重量部に対する重量部である。

-9-

本発明で用いるアミン類としては、アルカノー
 ルアミン又はアルキルアミンがあげられ、具
 体的にはエタノールアミン(モノー、ジーあるい
 はトリー)、プロパノールアミン(モノー、ジ
 ーあるいはトリー)、 $\text{C}_2 \sim 4$ のアルキルアミン
 シクロヘキシルアミン等が例示できる。

また本発明で用いる亜硝酸塩はアルカリ金属塩
 特にナトリウム塩、カリウム塩が好適である。
 前記の各種追加防食剤は、少なくともその1種
 を、所要に応じ添加することができる。尚、基
 材となるグリコールの不凍性が維持できる範囲
 ならば防食剤の溶解助剤例えば水を適量配合
 することも可能である。

以下に本発明を具体的に説明する為に実施例
 をあげる。

実施例1～7および比較例1～7

本願発明の不凍液組成物および比較のため
 オキシンを含まない不凍液組成物を下記表に
 示す組成により調製した。なお不凍成分とし
 ては全てエチレングリコールを使用した。次

-8-

表

不凍液組成物		実 施 例							比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
オキシシン		0.03	0.01	0.005	0.01	0.03	0.03	0.03	—	—	—	—	—	—	—
ベンゾトリアゾール		0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ナトリウムメルカプト ベンゾチアゾール		—	—	—	—	0.1	—	—							
りん酸およびその塩	H ₃ PO ₄	1	3		0.4	0.4	0.4		1	3		0.4	0.4		
	Na ₂ HPO ₄ ・ 12H ₂ O			3	1.5	1.5	1.5				3	1.5	1.5		
	K ₂ HPO ₄							1.0						1.0	
	KH ₂ PO ₄							0.15						0.15	
アミン類	トリエタノールアミン	5		3	4	4			5		3	4			
	シクロヘキシルアミン		5				4			5			4		3
亜硝酸ナトリウム (NaNO ₂)								0.3						0.3	0.5
重量成分	アルミニウム	0.03	0.12	0.09	0.05	0.01	0.02	0.10	0.02	0.10	0.06	0.06	0	0.11	1.65
	錫	0.10	0.03	0.06	0.11	0.01	0.03	0.08	0.03	0.03	0.13	0.10	0.08	0.01	1.16
	銅	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.16
	黄銅	0.08	0.04	0.17	0.10	0.08	0.10	0.06	0.53	0.28	0.72	0.56	0.68	0.30	0.42
	はん	0.03	0.01	0.02	0.03	0.05	0.02	0.15	0.03	0.05	0.01	0.02	0	0.11	0.02
	銅	0.07	0.05	0.15	0.13	0.16	0.14	0.04	0.12	0.06	0.16	0.27	0.11	0.07	0.20

-10-

表の結果から明らかなように銅系の防食剤としてのベンゾトリアゾールあるいはメルカプトベンゾチアゾール化合物に対し極く少量のオキシシンを添加することにより、極めて高い防食効果が示され、さらに鉄系、アルミニウム系の防食剤の共存下でも銅、黄銅等の防食効果は優れたもので、しかも鉄系、アルミニウム系の防食剤の効果も妨害していないことが明らかとなつた。また実施例4および比較例4の組成物について蒸留水で希釈して用いた場合、防食効果は大差なかつたにも拘らず、合成水ではかくの如き大きな差が生じ、このことから実用上大きな効果があることも分つた。

実施例 8

実施例4の不凍液組成中、オキシシンとベンゾトリアゾールとの量比を変えて前記実施例と同じ方法で防食効果を評価した。

結果を添付図に示した。

なお曲線(1)はベンゾトリアゾール単独で、

又曲線(2)はオキシシン単独で、曲線(3)はベンゾトリアゾールの添加量を0.1 wt%とし、オキシシンの添加量を変化させた場合の黄銅の重量変化を表示したものである。図から明らかな如く、オキシシンとベンゾトリアゾールの相乗効果が現われ、それぞれ単独では奏することのできない程の防食性能が得られた。

実施例 9

実施例4の不凍液組成物（水道水にて30 vol%に希釈）を用い、実車による防食性能評価試験を実施した。

- (1) 試験車：東洋工業（株）製48年式
ルーチェ AP、GRオートマチック
- (2) 走行距離：18,000 Km
- (3) 走行期間：約10ヶ月
- (4) 試験対象部：ラジエタ、ウォーターポンプ

（いずれも新品に交換して実施した。）

試験車を規定距離走行後とりだして評価した。なお比較のために市販品（ほう砂ーりん酸塩系の防食剤）を用いて同一車での評価を

実施した。

表の結果から明らかな如く、本発明になる不凍液組成物は浸漬腐食に対する防食効果のみならず、実車て生ずる伝熱面腐食に対しても優れた防食効果をもつことが示された。

試 料	本発明品 (実施例4の組成物)	市 販 品
冷却系統の水漏れ	な し	な し
ラジエータチューブ の閉塞	な し	な し
ラジエータチューブ の腐食状況(黄銅製)	腐食なし	かなり腐食あり
ラジエータのチューブ 以外の部分の腐 食状況	腐食なし	腐食あり (特に黄銅、ハ ンダ部分に著 しい)

4. 図面の簡単な説明

添付図は、不凍成分にそれぞれ(1)ベンゾトリアゾールのみ、(2)オキシンのみならびに(3)ベンゾトリアゾールの添加量を0.1wt%としかつオ

のアルカリ金属のメルカプトベンゾチアゾール塩から任意に選ぶことができる。さらに本発明の組成物においては、他の追加防食剤を添加することにより不凍液としてより優秀な性能を付与することができる。例えば、アルミニウムあるいは鉄系金属に対する防食剤であるりん酸あるいはりん酸塩や、アミン類を配合すると良く、さらに必要に応じ亜硝酸のアルカリ金属塩を配合することもできるが亜硝酸塩は前記追加防食剤のうちではややグレードの低い添加剤である。これらの追加防食剤の添加量は、不凍成分100重量部に対してりん酸あるいはりん酸塩の場合には0.15～5重量部、アミン類の場合には3～5重量部配合するのが好適である。さらに亜硝酸塩を添加する場合は0.3～0.5重量部が適当である。以上の追加防食剤は添加量が多すぎると、他の金属に対する腐食性が強く現われ、実用に供することができなくなるのである。本発明で用いるりん酸塩においてはナトリウム塩、カリウム塩あるいはアミン塩等が好ましい。

-7-

いで、これら組成物を不凍液金属腐食試験法(JISK 2234-1975)に従って評価した。試験法を略記すると、アルミニウ

特許出願人 日本石油株式会社

代理人 弁理士 伊 東 辰 雄

山 下 順 平

特開昭52-94880(3)

本発明で用いるアミン類としては、アルコールアミン又はアルキルアミンがあげられ、具体的にはエタノールアミン(モノー、ジーあるいはトリー)、プロパノールアミン(モノー、ジーあるいはトリー)、 $C_2 \sim 4$ のアルキルアミンシクロヘキシルアミン等が例示できる。

また本発明で用いる亜硝酸塩はアルカリ金属塩特にナトリウム塩、カリウム塩が好適である。前記の各種追加防食剤は、少なくともその1種を、所要に応じ添加することができる。尚、基材となるグリコールの不凍性が維持できる範囲ならば防食剤の溶解助剤例えば水を適量配合することも可能である。

以下に本発明を具体的に説明する為に実施例をあげる。

実施例1～7および比較例1～7

本願発明の不凍液組成物および比較のためオキシンの含まない不凍液組成物を下記表に示す組成により調製した。なお不凍成分としては全てエチレングリコールを使用した。次

-8-